

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

SUEUR, Yvette
Cabinet Sueur & L'Helgoualch
109, boulevard Haussmann
F-75008 Paris
FRANCE

13 OCT. 2003

REÇU LE :

Date d'expédition (jour/mois/année) 06 octobre 2003 (06.10.03)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire B0446WO	
Demande internationale no PCT/FR03/02104	Date du dépôt international (jour/mois/année) 07 juillet 2003 (07.07.03)
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	Date de priorité (jour/mois/année) 26 juillet 2002 (26.07.02)
Déposant CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

Date de prioritéDemande de priorité n°Pays, office régional ou
office récepteur selon le PCTDate de réception du
document de priorité

26 juil 2002 (26.07.02) 0209528

FR

30 sept 2003 (30.09.03)

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 338.71.40

Fonctionnaire autorisé:

Christine Carrié

no de téléphone: (41-22) 338 9575



FR/FR 03/02104

REC'D 30 SEP 2003

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 23 JUIL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / Z60899

REMISE DES PIÈCES DATE 26 JUL. 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0209528 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 26 JUL. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH 109, boulevard Haussmann 75008 PARIS	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B0446FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composés organophosphorés à pont polysulfure			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Centre National de la Recherche Scientifique	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique et technique	
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Adresse		3, rue Michel Ange	
Rue			
Code postal et ville		75016 PARIS	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 26 JUIN 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0209528 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B0446FR	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Cabinet SUEUR & L'HELGOUALCH	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	109, boulevard Haussmann	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.30.26.30	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.30.26.39	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		sueur@compuserve.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1 page	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92-1232)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...

REMISE DES PIÈCES DATE 28 JUIL 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		0209528 Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	
Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0446FR	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°	
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		Université de Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public à caractère scientifique, culturel et professionnel	
N° SIREN		<input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Adresse	Rue	Place Eugène Bataillon	
	Code postal et ville	34095	MONTPELLIER CEDEX 5
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		<input type="text"/>	
Code APE-NAF		<input type="text"/>	
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92-1232)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

La présente invention concerne des composés organo-phosphorés à pont polysulfure, leur procédé de préparation, et leur utilisation comme agent de couplage entre une charge minérale ou un renfort métallique, et un élastomère.

5 Il est connu d'utiliser des agents de couplage dans les procédés visant à renforcer des matrices polymères par des particules minérales. On peut citer notamment les silanes répondant à la formule $(RO)_3Si(CH_2)_nS_m(CH_2)_nSi(OR_3)$ dans laquelle $R = Et$ ou Me , $n = 2$ ou 3 , $m = 2$ ou 4 (DE2141159), ou
10 dans laquelle $R = Et$, $n = 2$ ou 3 , $m = 2$ ou 4 (DE3311340) ou dans laquelle $R = Et$, $n = 3$, $m = 4$ (DE10015308). L'amélioration des propriétés mécaniques provient de l'augmentation de l'adhésion entre la matrice polymère et la charge minérale. Ces agents de couplage du type silane sont parti-
15 culièrement efficaces lorsque les particules minérales sont la silice ou des argiles. Toutefois, l'amélioration des propriétés mécaniques de la matrice est moindre lorsque la charge minérale contient par exemple de l'oxyde de titane ou du carbonate de calcium et l'adhésion avec des surfaces
20 métalliques est faible.

Il est en outre connu que l'utilisation de composés du type phosphate, phosphonate ou phosphinate, en remplacement des composés du type organosilane, permet une bonne adhésion du composé phosphate sur des matériaux minéraux tels que les
25 oxydes de métal ou des surfaces métalliques. Par exemple, G. Guerrero, et al, [(2001), J. Mater. Chem, 11(12), 3161-31-65] décrit le greffage d'acide phényl phosphonique ou de ses esters d'éthyle ou de triméthylsilyle sur l'alumine. G. Guerrero, et al, [(2001), Chem. Mater., 13 : 4367-4373]
30 décrit le greffage d'acide phényl phosphonique ou d'acide phényl phosphinique ou de leurs esters d'éthyl ou de triméthylsilyle sur TiO_2 . La formation de monocouches d'acide phosphonique sur des surfaces métalliques d'acier, d'aluminium, de cuivre ou de laiton est décrite par
35 J.G. Alsten [Langmuir, (1999) 15 : 7605-7614]. T. Nakatsuka [Polym. Prep., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., (1983) 24(1) 202-203] décrit le greffage de divers phosphates, notamment de $(HO)_2P(O)-OC_8H_{17}$ sur $CaCO_3$. L'utilisation d'un

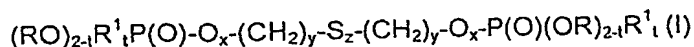
additif du type mercaptoalkylphosphonate dans des compositions d'élastomère qui contiennent de la silice est décrite dans US-4,386,185 ; l'additif est un phosphonate $(RO)_2P(O)-(CR'_2)_nSH$, R étant un alkyle, un cycloalkyle ou un arylalkyle, R' est H ou un alkyle, n est de 1 à 8. La préparation de composés phosphorés, utilisés comme catalyseurs, est décrite dans EP-1157994 ; les composés répondent à la formule $(MO)_mP(O)(OX)_n(R)_p[-(O)_x-(Z-A)]_q$ dans laquelle M est un cation monovalent, $m+n+p+x = 3$, R = hydrocarbure, X = hydrocarbure ou trialkylsilane, A peut contenir du soufre provenant par exemple d'un thiol ou un groupe SO_3 .

Il est connu que l'utilisation de composés du type monoalcoxytitanates comme agent de couplage permet d'augmenter la quantité de charge minérale ajoutée à un matériau thermoplastique, sans nuire à sa fluidité (S. Monté, et al, (1976) Proc., Annu. Conf., Reinf. Plast./Compos. Inst., Soc. Plast. Ind. 31 6-E).

On connaît par ailleurs des composés du type tétrasodium 2,2'-(dithiobis)éthanephosphonate utiles comme médicament (WO9814426) et des dithioéthers du type $(HO)_2P(O)-(CH_2)_mS_2-(CH_2)_m-P(O)(OH)_2$ utiles pour réduire l'effet toxique du carboplatine (WO9811898). On connaît en outre l'utilisation de disulfures comprenant des groupes terminaux du type éthylphosphonate, comme additif de lubrification des carburants (GB1189304)

Le but de la présente invention est de fournir des composés utiles comme agents de couplage entre une matrice polymère et une charge minérale ou un renfort métallique, présentant des propriétés améliorées, notamment avec des charges minérales autres que les silices.

La présente invention a pour objet des composés qui répondent à la formule :



dans laquelle :

- R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un trialkylsilyle, un trialkylamino ou un métal alcalin ;
- R^1 représente un alkyle ou un aryle ;

- x est 0 ou 1 ;
- y est un nombre entier de 1 à 22, de préférence de 2 à 4 ;
- $z \geq 3$;
- t est 0 ou 1.

5 Dans les composés de l'invention, lorsque R est un groupe alkyle, il est de préférence choisi parmi les radicaux alkyles ayant de 1 à 6 atomes de carbone. Lorsque R est un groupe aryle, il est de préférence choisi parmi le phényle, le benzyle et le tolyle. Le groupe trialkylsilyle
 10 est de préférence un groupe $R'_3\text{Si-}$ dans lequel les substituants R' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 3 atomes de carbone. Le groupe trialkylamino est de préférence un groupe $R''_3\text{N-}$ dans lequel les substituants R'' représentent des groupes alkyles identi-
 15 ques ou différents ayant de 1 à 5 atomes de carbone. Lorsque R est un métal alcalin, on préfère en particulier Na et K.

Le substituant R^1 est de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou un radical aryle choisi parmi le phényle, le benzyle et le tolyle.

20 Parmi les composés de l'invention, on peut distinguer :
 - les phosphonates $(\text{RO})_2\text{P(O)-(CH}_2)_y\text{-S}_z\text{-(CH}_2)_y\text{-P(O)(OR)}_2$ (II) ;
 - les phosphates $(\text{RO})_2\text{P(O)-O-(CH}_2)_y\text{-S}_z\text{-(CH}_2)_y\text{-O-P(O)(OR)}_2$ (III) ;
 - les $(\text{RO})\text{R}^1\text{P(O)-(CH}_2)_y\text{-S}_z\text{-(CH}_2)_y\text{-P(O)(OR)R}^1$ (IV) ;
 - les monoalkylphosphonates $(\text{RO})\text{R}^1\text{P(O)-O-(CH}_2)_y\text{-S}_z\text{-(CH}_2)_y\text{-O-P(O)(OR)R}^1$
 25 (V).

Parmi ces composés, on préfère tout particulièrement ceux qui ont un nombre moyen d'atomes de soufre z compris entre 3 et 5, et plus particulièrement les composés dans lesquels z est en moyenne égal à 4.

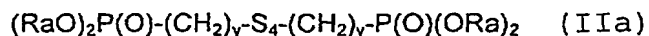
30 Les composés selon l'invention peuvent être préparés par des procédés mettant en œuvre des réactions classiques de la chimie du soufre et du phosphore. Quelques cas particuliers sont indiqués ci-dessous.

Les composés phosphonates correspondant à la formule
 35 (II) dans laquelle $z = 4$ et R est un alkyle R_a peuvent être préparés par exemple par le procédé suivant :

- au cours d'une première étape, on fait régir le trialkylphosphite P(OR)_3 (VI) avec le dibromoalkylène

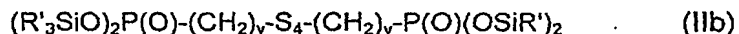
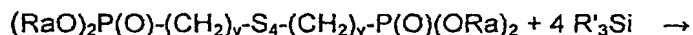
Br-(CH₂)_y-Br (VII) à une température de l'ordre de 140°C pour obtenir Br-(CH₂)_y-P(O)(ORa)₂ (VIII)

- au cours d'une seconde étape, on fait réagir le phosphonate Br-(CH₂)_y-P(O)(ORa)₂ (VIII) avec Na₂S₄ sous reflux du méthanol. L'on obtient un produit dont la composition moyenne correspond à la formule



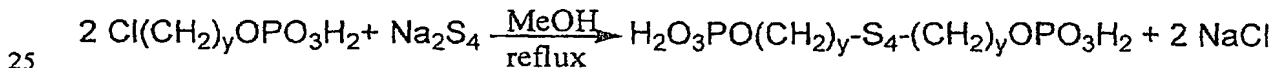
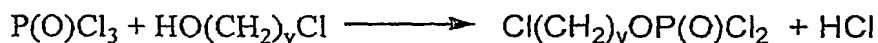
dans laquelle Ra est un alkyle.

Un phosphonate, qui correspond à la formule (II) dans laquelle z = 4 et R est un trialkylsilyle R'₃Si, peut être obtenu en faisant réagir le composé (IIa) avec un bromure de trialkylsilane R'₃SiBr selon le schéma réactionnel suivant :



Un composé (HO)₂P(O)-(CH₂)_y-S₄-(CH₂)_y-P(O)(OH)₂ (IIc), qui correspond à la formule (II) dans laquelle z = 4 et R est H, peut être obtenu soit par hydrolyse du composé (IIa) correspondant, soit par hydrolyse ou par alcoolysé du composé (IIb) correspondant. L'hydrolyse du composé (IIb) est une méthode douce, particulièrement préférée.

Un phosphate (IIIa) correspondant à la formule moyenne (III) dans laquelle R est H peut être obtenu par des réactions successives correspondant au schéma réactionnel suivant :



Les composés organophosphorés de la présente invention sont utilisables comme agents de couplage entre des renforts minéraux et des élastomères, dans les domaines techniques dans lesquels des renforts sont utilisées pour améliorer les propriétés des élastomères. L'industrie du pneumatique est particulièrement concernée. Bien que les composés dans lesquels R est un trialkylsilane soient sensibles à

l'hydrolyse, ils peuvent néanmoins être utilisés comme agents de couplage. Parmi les renforts minéraux, on peut citer notamment les oxydes, les hydroxydes et les carbonates, tels que par exemple la silice, l'alumine, l'oxyde de titane, les silicoaluminates et les argiles. On peut également citer les matériaux métalliques tels que les aciers, le cuivre, l'aluminium et le laiton.

La présente invention est décrite plus en détail par les exemples qui sont donnés ci-après à titre d'illustration, mais auxquels elle n'est cependant pas limitée.

Exemple 1

Préparation de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$

Au cours d'une première étape, on a préparé le diéthyl-3-bromopropylphosphonate $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$ de la manière suivante. Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 1 équivalent de triéthylphosphite $\text{P}(\text{OEt})_3$ et 1,5 équivalent de 1,3-dibromopropane. Le réacteur a été porté à 140°C et maintenu à cette température sous agitation pendant 15 heures. Après distillation, on a obtenu le composé $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$ avec un rendement de 60% par rapport au triéthylphosphite introduit.

Ensuite, dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 1,71 g de Na_2S_4 et 20 ml de méthanol anhydre. Le réacteur a été chauffé jusqu'au reflux du méthanol, et on a ajouté goutte à goutte 5 g (2 équivalents) de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{Br}$ dissous dans 20 ml de méthanol anhydre. Après $\frac{1}{2}$ heure de reflux, le réacteur a été refroidi jusqu'à la température ambiante. Après séparation du précipité de NaBr , évaporation sous vide et filtration, on a ajouté 30 ml de toluène anhydre. Après filtration et évaporation sous vide, on a obtenu 3,7g d'une huile jaune. La formation de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ avec un rendement de 76% est confirmée par RMN du proton et par l'analyse élémentaire.

Exemple 2

Préparation de $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2$

Dans un réacteur sous atmosphère d'azote, on a introduit 5 g de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ (obtenu selon le

procédé de l'exemple 1) dans 20 ml de dichlorométhane. On a ajouté 8 g de Me_3SiBr et le mélange réactionnel a été agité à température ambiante pendant 10 heures. Après évaporation sous vide, on a obtenu 6,6 g d'une huile jaune. La RMN du proton et l'analyse élémentaire confirment la formation de $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P(O)}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P(O)}(\text{OSiMe}_3)_2$.

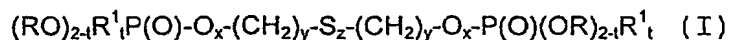
Exemple 3

Préparation de $(\text{HO})_2\text{P(O)}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P(O)}(\text{OH})_2$

Dans un réacteur, on introduit 5 g du composé $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P(O)}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P(O)}(\text{OSiMe}_3)_2$ obtenu selon le procédé de l'exemple 2, et on a ajouté 30 ml de méthanol. Après agitation à 40°C pendant 6 heures et évaporation sous vide, on a obtenu 2,9 g d'un solide jaune. La RMN du proton et l'analyse élémentaire confirment la formation de $(\text{HO})_2\text{P(O)}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{P(O)}(\text{OH})_2$.

Revendications

1. Composé répondant à la formule



dans laquelle :

- R représente un hydrogène, un alkyle, un aryle, un trialkylsilyle, un trialkylamino, ou un métal alcalin,
- R^1 représente un alkyle ou un aryle
- x est 0 ou 1
- y est un nombre entier de 1 à 22,
- $z \geq 3$
- t est 0 ou 1.

2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone.

3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe trialkylsilyle R'_3Si- dans lequel les substituants R' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 3 atomes de carbone.

4. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un groupe trialkylamino R''_3N- dans lequel les substituants R'' représentent des groupes alkyles identiques ou différents ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

5. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R est un métal alcalin choisi parmi Na et K.

6. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-P(O)(OR)_2$ (II).

7. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)_2P(O)-O-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OR)_2$ (III).

8. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)R^1P(O)-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-P(O)(OR)R^1$ (IV).

9. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(RO)R^1P(O)-O-(CH_2)_y-S_z-(CH_2)_y-O-P(O)(OR)R^1$ (V).

10. Composé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que z est en moyenne égal à 4.

11. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R^1 est un radical alkyle ayant de 1 à 18 atomes de carbone, ou un radical aryle choisi parmi les radicaux phényle, benzyle ou tolyle.

5 12. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que y est un nombre entier de 2 à 4.

13. Matériau composite comportant une matrice élastomère et un renfort minéral, caractérisé en ce qu'il contient un composé selon l'une des revendication 1 à 12
10 comme agent de couplage.

14. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que le renfort minéral est un oxyde, un hydroxyde, un carbonate ou un silicoaluminate.

15 15. Matériau selon la revendication 13, caractérisé en ce que le renfort minéral est un matériau métallique choisi parmi les aciers, l'aluminium, le cuivre et le laiton.

16. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 6 dans lequel chacun des groupes R est un alkyle R_a et $z=4$, caractérisé en ce que :

20 - au cours d'une première étape, on fait régir le trialkoxyphosphonate $P(OR_a)_3$ (VI) avec le dibromoalkylène $Br-(CH_2)_y-Br$ (VII) à une température de l'ordre de $140^\circ C$ pour obtenir $Br-(CH_2)_y-P(O)(OR_a)_2$ (VIII)

- au cours d'une seconde étape, on fait réagir le
25 phosphonate $Br-(CH_2)_y-P(O)(OR_a)_2$ (VIII) avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol, pour obtenir le composé $(RaO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OR_a)_2$ (IIa).

17. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 6 dans lequel chacun des groupes R est un
30 trialkylsilyle R'_3Si- , caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir le composé $(RaO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OR_a)_2$ (IIa) avec un bromure de trialkylsilane R'_3SiBr dans un rapport molaire 1/4, pour obtenir le composé (IIb) $(R'_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OSiR'_3)_2$.

35 18. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 6 dans lequel R est H, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer une hydrolyse d'un composé $(Ra)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OR_a)_2$, dans lequel R_a est un alkyle, ou

une hydrolyse ou une alcoololyse d'un composé $(R'_3SiO)_2P(O)-(CH_2)_y-S_4-(CH_2)_y-P(O)(OSiR'_3)_2$.

19. Procédé de préparation d'un composé selon la revendication 7 dans lequel R représente H, caractérisé en ce que :

- au cours d'une première étape, on fait réagir $P(O)Cl_3$ avec $HO(CH_2)_3Cl$ en proportions stœchiométriques pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_3OP(O)Cl_2$;
- au cours d'une deuxième étape, on hydrolyse le composé $Cl(CH_2)_3OP(O)Cl_2$ pour obtenir le composé $Cl(CH_2)_3OPO_3H_2$;
- au cours d'une troisième étape, on fait réagir $Cl(CH_2)_3OPO_3H_2$ avec Na_2S_4 sous reflux du méthanol pour obtenir le composé $(HO)_2P(O)-O-(CH_2)_y-S_2-(CH_2)_y-O-P(O)(OH)_2$.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

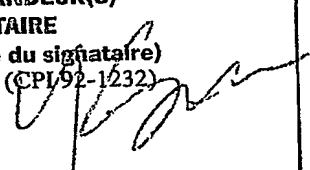
BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI


N° 11 235*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 250899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B0446FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 09 528	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composés organophosphorés à pont polysulfure			
LE(S) DEMANDEUR(S) : Centre National de la Recherche Scientifique 3, rue Michel Ange 75016 PARIS Université de Montpellier II Sciences et techniques du Languedoc Place Eugène Bataillon 34095 MONTPELLIER Cedex 5			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MUTIN	
Prénoms		Hubert	
Adresse	Rue	5, rue Ravel	
	Code postal et ville	34830	CLAPIERS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Yvette SUEUR (CPI 92-1232)			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.